

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08J 3/03 // C04B 41/49 C08L 83:04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/19671 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. November 1992 (12.11.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00948 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. April 1992 (30.04.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 14 498.8 3. Mai 1991 (03.05.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-8000 München 83 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GERHARDINGER, Dieter [DE/DE]; In den Gruben 125, D-8263 Burghausen (DE). VON AU, Günter [DE/DE]; Moonsbrunner Straße 32, D-8263 Burghausen (DE).		(74) Anwalt: WACKER-CHEMIE GMBH; Hanns-Seidel-Platz 4, D-8000 München 83 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: EMULSIONS OF ORGANOPOLYSILOXANE AND ALKYLTRIALKOXYSILANE FOR IMPREGNATING CEMENT-BONDED FIBROUS BUILDING COMPONENTS (54) Bezeichnung: ORGANOPOLYSILOXAN-ALKYLTRIALKOXYSILANEMULSIONEN ZUR IMPRÄGNIERUNG VON ZEMENTGEBUNDENEN FASERBAUTEILEN (57) Abstract <p>The invention concerns aqueous emulsions of (A) organopolysiloxane free from basic nitrogen and (B) alkyltrialkoxysilane which contain (C) an emulsifier and (D) water. Organopolysiloxane (A) has formula $R_aSi(OR^1)_bO_{4-a-b/2}$, wherein R has identical or different, monovalent, optionally substituted C_1-C_{18} hydrocarbon residues bonded by SiC, R^1 has identical or different, monovalent, optionally substituted C_1-C_6 hydrocarbon residues, a is equal to 0, 1, 2 or 3, on average 0.75 to 1.5, and b is equal to 1, 2 or 3, on average 0.2 to 2.0, and has a molecular weight of at least 600 g/mol. Also disclosed are a method for preparing said emulsions and their use for water-repellent impregnation of cement-bonded fibrous building components.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft wässrige Emulsionen von (A) Organopolysiloxan, das frei von basischem Stickstoff ist und (B) Alkyltrialkoxysilan, die (C) einen Emulgator und (D) Wasser enthalten, wobei das Organopolysiloxan (A) die Formel $R_aSi(OR^1)_bO_{4-a-b/2}$ hat, in der R gleiche oder verschiedene einwertige, gegebenenfalls substituierte über SiC-gebundene C_1-C_{18}-Kohlenwasserstoffreste, R^1 gleiche oder verschiedene einwertige C_1-C_6-Kohlenwasserstoffreste, a 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,75 bis 1,5 und b 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,2 bis 2,0 bedeutet und ein Molekulargewicht von mindestens 600g/mol besitzt, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur wasserabweisenden Imprägnierung von zementgebundenen Faserbauteilen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

**Organopolysiloxan-Alkyltrialkoxysilanemulsionen zur
Imprägnierung von zementgebundenen Faserbauteilen**

Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Emulsionen von Alkoxygruppen enthaltendem stickstofffreien Organopolysiloxan und Alkyltrialkoxysilan.

Wässrige Emulsionen von Alkyltrialkoxysilanen und stickstofffreien und basischen Stickstoff enthaltenden Organopolysiloxanen mit Alkoxygruppen sind aus US-A-4 661 551 (ausgegeben am 28. 4. 1987, H. Mayer et al., Wacker-Chemie GmbH) bekannt. Diese Emulsionen eignen sich gut zum Hydrophobieren von Baustoffen, einschließlich Beton und zementgebundenen Faserbauteilen. Jedoch vergilben die damit behandelten Baustoffe unter dem Einfluß von Licht und Luft.

Wässrige Emulsionen von Alkyltrialkoxysilanen zum Hydrophobieren von Baustoffen sind u.a. aus US-A-4 877 654 (ausgegeben am 31. 10. 1989, M.E. Wilson, PCR Inc.) bekannt. Die Alkyltrialkoxysilane sind jedoch relativ teuer.

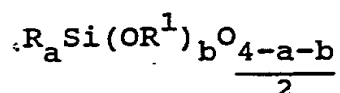
Die Verwendung von preisgünstigeren Emulsionen von Alkoxygruppen enthaltenden Organopolysiloxanen zum Hydrophobieren von Baustoffen ist in US-A-4 704 416 (ausgegeben am 3. 5. 1988, H. Eck und M. Roth, Wacker-Chemie GmbH) beschrieben. Die hydrophobierende Wirkung solcher Organopolysiloxane ist jedoch unbefriedigend.

- 2 -

Emulsion zum Imprägnieren der Oberflächen von Baustoffen eingesetzt wird, trennen sich Methyltriethoxysilan, das tiefer in die Baustoffe eindringt und Polymethylsiloxan, welches vorwiegend an der Oberfläche haftet und dort einen unerwünschten Glanz verursacht.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, preisgünstige wässrige Emulsionen zur wasserabweisenden Imprägnierung von Baustoffen, insbesondere zementgebundenen Faserbauteilen bereitzustellen, die durch den Einfluß von Licht und Luft nicht vergilben und die eine gute imprägnierende Wirkung zeigen, ohne einen Glanz an der Oberfläche der Baustoffe zu verursachen.

Die vorstehend beschriebene Aufgabe wird durch die vorliegende Erfindung gelöst durch die Bereitstellung von wässrigen Emulsionen von (A) Organopolysiloxan, das frei von basischem Stickstoff ist und (B) Alkyltrialkoxysilan, die (C) einen Emulgator und (D) Wasser enthalten, wobei das Organopolysiloxan (A) die Formel



hat, in der R gleiche oder verschiedene einwertige, gegebenenfalls substituierte über SiC-gebundene C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffreste, R¹ gleiche oder verschiedene einwertige C₁-C₆-Kohlenwasserstoffreste, a 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,75 bis 1,5 und b 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,2

bis 2,0 bedeutet und ein Molekulargewicht von mindestens 600g/mol besitzt.

Obwohl in der oben aufgeführten Formel nicht aufgeführt, kann ein Teil der Reste R durch direkt an Siliciumatome gebundene Wasserstoffatome ersetzt sein. Dies ist jedoch nicht bevorzugt.

Vorzugsweise enthalten die Reste R höchstens 12 Kohlenstoffatome je Rest. Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl- und der Naphthylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der alpha- und der beta-Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Reste R sind Cyanalkylreste, wie der beta-Cyanethylrest, und halogenierte Kohlenwasserstoffreste, beispielsweise Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m-, und p-Chlorphenylrest.

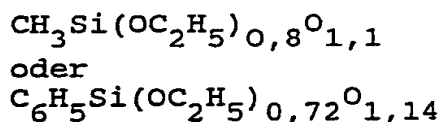
Wegen der leichteren Zugänglichkeit sind vorzugsweise mindestens 50 % der Reste R, insbesondere mindestens 80 % der Reste R Methylreste.

- 4 -

In der vorstehenden Formel bedeutet a vorzugsweise durchschnittlich 0,9 bis 1,1 und b vorzugsweise 0,8 bis 1,4, insbesondere 1,0 bis 1,2.

Es kann ein Organopolysiloxan, vorzugsweise eines der vorstehenden Formel eingesetzt werden, es können auch mehrere Organopolysiloxane eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt als Organopolysiloxane (A) sind solche, die durch Umsetzung von Methyltrichlorsilan oder Phenyltrichlorsilan mit Ethanol in Wasser erhältlich sind, z.B. solche der Summenformel



Vorzugsweise haben die Organopolysiloxane (A) und damit auch die Organopolysiloxane der Formel (I) eine Viskosität von 15 bis 2000 mPa.s bei 25°C, insbesondere 20 bis 200 mPa.s bei 25° C.

Das Alkyltrialkoxysilan (B) besitzt gleiche oder verschiedene einwertige gegebenenfalls substituierte über SiC-gebundene C₂-C₁₅-Alkylreste und vorzugsweise gleiche oder verschiedene gegebenenfalls substituierte C₁-C₆-Alkoxyreste.

Bevorzugte Alkylreste besitzen 4 bis 10 Kohlenstoffatome, wie der n-Butyl-, sec.-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest; Cycloalkylreste,

- 5 -

wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste.

Die substituierten Alkylreste sind Cyanalkylreste, wie der β -Cyanethylrest, und Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Tri-fluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest und der Heptafluorisopropylrest.

Bevorzugte Alkoxyreste des Alkyltrialkoxysilans besitzen 1 bis 4 Kohlenstoffatome, wie der Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, Isopropoxy-, n-Butoxy-, iso-Butoxy-, sec.-Butoxy-, und tert.-Butoxyrest, wobei die Methoxy- und Ethoxyreste besonders bevorzugt sind.

Die Alkoxyreste des Alkyltrialkoxysilans können mit Cyano-gruppen und Halogenatomen substituiert sein. Es kann ein Alkyltrialkoxysilan, es können auch Gemische aus mehreren Alkyltrialkoxysilanen verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Emulsionen enthalten einen an sich bekannten Emulgator.

Als anionische Emulgatoren eignen sich besonders:

1. Alkylsulfate, besonders solche mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- und Alkarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und 1 bis 40 Ethylenoxid (EO)- bzw. Propylenoxid(PO)einheiten.

2. Sulfonate, besonders Alkylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Tauride, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 C-Atomen; ggf. können diese

können diese Alkohole oder Alkylphenole auch mit 1 bis 40 EO-Einheiten ethoxyliert sein.

3. Alkali- und Ammoniumsalze von Carbonsäuren mit 8 bis 20 C-Atomen im Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylrest.

4. Phosphorsäureteilester und deren Alkali- und Ammoniumsalze, besonders alkyl- und Alkarylphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im organischen Rest, Alkylether- bzw. Alkaryletherphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im Alkyl- bzw. Alkarylrest und 1 bis 40 EO-Einheiten.

Als nichtionische Emulgatoren eignen sich besonders:

5. Polyvinylalkohol, der noch 5 bis 50 %, vorzugsweise 8 bis 20 % Vinylacetateinheiten aufweist, mit einem Polymerisationsgrad von 500 bis 3000.

6. Alkylpolyglycoether, vorzugsweise solche mit 8 bis 40 EO-Einheiten und Alkylresten von 8 bis 20 C-Atomen.

7. Alkylarylpolyglycoether, vorzugsweise solche mit 8 bis 40 EO-Einheiten und 8 bis 20 C-Atomen in den Alkyl- und Arylresten.

8. Ethylenoxid/Propylenoxid(EO/PO)-Blockcopolymere, vorzugsweise solche mit 8 bis 40 EO- bzw. PO-Einheiten.

9. Fettsäuren mit 6 bis 24 C-Atomen.

10. Naturstoffe und deren Derivate, wie Lecitin, Lanolin, Saponine, Cellulose; Cellulosealkylether und Carboxyalkylcellulosen, deren Alkylgruppen jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatome besitzen.

11. Polare Gruppen enthaltende lineare Organo(poly)siloxane, insbesondere solche mit Alkoxygruppen mit bis zu 24 C-Atomen und/oder bis zu 40 EO- und/oder PO-Gruppen.

Als kationische Emulgatoren eignen sich besonders:

12. Salze von primären, sekundären und tertiären Fettaminen mit 8 bis 24 C-Atomen mit Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäuren.

13. Quarternäre Alkyl- und Alkylbenzylammoniumsalze, insbesondere solche, deren Alkylgruppe 6 bis 24 C-Atome besitzen, insbesondere die Halogenide, Sulfate, Phosphate und Acetate.

14. Alkylpyridinium-, Alkylimidazolinium- und Alkylloxazoliniumsalze, insbesondere solche, deren Alkylkette bis zu 18 C-Atome besitzt, speziell die Halogenide, Sulfate, Phosphate und Acetate.

Als Ampholytische Emulgatoren eignen sich besonders:

15. Langkettig substituierte Aminosäuren, wie N-Alkyl-di-(aminoethyl-)glycin oder N-Alkyl-2-aminopropionsäuresalze.

16. Betaine, wie N-(3-Acylamidopropyl)-N,N-dimethylammoniumsalze mit einem C₈-C₁₈-Acylrest und Alkyl-imidazolium-Betaine.

Bevorzugt als Emulgatoren sind nichtionische Emulgatoren, insbesondere der vorstehend unter 5. aufgeführte Polyvinylalkohol. Besonders bevorzugte Polyvinylalkohole enthalten noch 10 bis 15 % Vinylacetateinheiten und weisen einen Polymerisationsgrad von 1200 bis 2000.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Emulsionen enthalten 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 70 Gew.-%, insbesondere 45 bis 60 Gew.-% Wasser.

In den erfindungsgemäßen Emulsionen liegt das Gewichtsverhältnis von (A) Organopolysiloxan und (B) Alkyltrialkoxysilan bei 100:1 bis 1:1. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis von (A) Organopolysiloxan zu (B) Alkyltrialkoxysilan bei 24:1 bis 1:1. Besonders bevorzugt ist ein Gewichtsverhältnis von (A) Organopolysiloxan zu (B) Alkyltrialkoxysilan von 10:1 bis 2:1, insbesondere 5:1 bis 3:1.

Der Anteil des Emulgators (C) kann 0,1 bis 15 Gew.-% der Gesamtmenge von (A) Organopolysiloxan und (B) Alkyltrialkoxysilan betragen. Vorzugsweise liegt er bei 2 bis 10 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Emulsionen können zusätzlich übliche Füllstoffe und Verdickungsmittel, insbesondere verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mehr als 50 m²/g, wie pyrogen hergestellte Kieselsäure, gefällte Kieselsäure und Silicium-Aluminium-Mischoxide großer BET-Oberfläche enthalten. Besonders geeignet ist hochdisperse Kieselsäure. Es kann eine Art von Füllstoff, es kann auch ein Gemisch von mindestens zwei Füllstoffen eingesetzt werden.

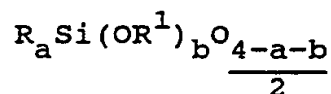
Die erfindungsgemäßen Emulsionen können auch noch Puffersubstanzen enthalten, die den pH-Wert im Bereich von 4 bis 7 stabilisieren, in dem die Alkyltrialkoxysilane sehr hydrolysebeständig sind. Geeignet sind alle organischen und anorganischen Säuren und Basen, die sich gegenüber den übrigen Bestandteilen der erfindungsgemäßen Emulsionen chemisch inert verhalten, insbesondere die Alkali-, Erdalkali- und Am-

moniumsalze von Carbonsäuren, Phosphor- Kohlen- und Schwefelsäure. Besonders bevorzugt sind Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumhydrogenphosphat, Natriumacetat und ein Gemisch aus Essigsäure und wässriger Ammoniaklösung. Die bevorzugte Menge an Puffersubstanzen liegt zwischen 0,01 und 4 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Emulsionen können zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Bestandteilen als Zusatzstoffe Fungizide, Bakterizide, Algicide, Mikrobicide, Geruchsstoffe, Korrosionsinhibitoren, Entschäumer und, wenn auch nicht bevorzugt, organische Lösungsmittel enthalten. Die erfindungsgemäßen Emulsionen enthalten Zusatzstoffe jeweils vorzugsweise in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 0,1 Gew.-%.

Die Mengenangaben für Füllstoffe, Verdickungsmittel, Puffersubstanzen und Zusatzstoffe sind jeweils bezogen auf die Summe der Gewichte von (A) Organopolysiloxan, (B) Alkyltrialkoxysilan, (C) Emulgator und (D) Wasser.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Emulsion von (A) Organopolysiloxan, das frei von basischem Stickstoff ist und (B) Alkyltrialkoxysilan, die (C) einen Emulgator und (D) Wasser enthält, wobei das Organopolysiloxan (A) die Formel



hat, in der R gleiche oder verschiedene einwertige, gegebenenfalls substituierte über SiC-gebundene C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffreste, R¹ gleiche oder verschiedene einwertige C₁-C₆-Kohlenwasserstoffreste, a 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,75 bis 1,5 und b 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,2 bis 2,0 bedeutet und ein Molekulargewicht von mindestens 600g/mol besitzt

und wobei zunächst nur ein Teil des Wassers mit (A) dem Organopolysiloxan, (B) dem Alkyltrialkoxysilan und (C) dem Emulgator emulgiert wird und anschließend das restliche Wasser zuemulgiert wird.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Emulsionen können nach üblichen Verfahren zur Herstellung von wässrigen Emulsionen hergestellt werden. Vorzugsweise wird zunächst nur ein Teil des Wassers mit (A) dem Organopolysiloxan, (B) dem Alkyltrialkoxysilan und (C) dem Emulgator emulgiert, bis eine viskose Ölphase entsteht und anschließend das restliche Wasser zur Bildung einer weniger viskosen Emulsion zuemulgiert. Das Organopolysiloxan kann auch im Alkyltrialkoxysilan gelöst werden, wodurch beide Komponenten gleichzeitig zu der Emulsion aus Emulgator und Wasser gegeben werden.

Das Emulgieren kann in einer Emulgieranlage diskontinuierlich oder vorzugsweise kontinuierlich in einer Durchlaufmischanlage erfolgen.

Die Emulsionen werden vorzugsweise bei 0 bis 50°C, insbesondere bei 20°C und vorzugsweise bei Drucken von 0,5 bis 2 MPa (abs.), insbesondere bei 0,1 MPa (abs.) hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Emulsionen eignen sich zur wasserabweisenden Imprägnierung von Baustoffen, wie Natur- oder Kunststein, Beton, Zement, Mauerwerk und Porenbeton.

Die Emulsionen sind besonders geeignet zur wasserabweisenden Imprägnierung von zementgebundenen Faserbauteilen, deren Fasern aus Naturfasern oder Synthesefasern bestehen. Geeignete Naturfasern sind Mineralfasern, wie Steinwolle, Quarz- oder Keramikfasern oder Pflanzenfasern, wie Zellulose. Geeignete Synthesefasern sind beispielsweise Glasfasern, Kunststofffasern und Kohlefasern.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Emulsion zur Imprägnierung von zementgebundenen Zellulosefaserbauteilen. Die Zellulosefasern können beispielsweise Jute-, Kokos- oder Hanffasern sein oder aus Papier, Karton oder Altpapier stammen.

Die erfindungsgemäßen Emulsionen eignen sich für die Anwendung in Masse, d.h. die Emulsion wird der hydraulischen Mischung zur Herstellung von Bauteilen vor dem Abbinden zugesetzt oder für die Imprägnierung von Bauteilen nach dem Abbinden.

Die erfindungsgemäßen Emulsionen können vor ihrer Verwendung als Hydrophobierungs- und Imprägnierungsmittel mit Wasser verdünnt werden. Bei der Oberflächenimprägnierung von Baustoffen nach dem Abbinden ist eine Verdünnung bis zu einem Gesamtgehalt von (A) Organopolysiloxan und (B) Alkyltrialkoxysilan von 1 Gew-% günstig.

In den nachfolgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben,

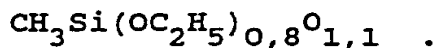
- a) alle Mengenangaben auf das Gewicht bezogen;
- b) alle Drücke 0,1 MPa (abs.);
- c) alle Temperaturen 20° C .

Beispiele

Herstellung des Organopolysiloxans (A):

Das in den folgenden Beispielen als Organopolysiloxan (A) verwendete Monomethylsiloxan mit über Sauerstoff an Silicium gebundenen Ethylgruppen wurde hergestellt wie folgt:

Ein Gemisch aus 10 Mol Ethanol und 5,5 Mol Wasser wurde aus einem Tropftrichter zu einem Gemisch aus 6 Mol Methyltrichlorsilan und 400 g Toluol unter Rühren tropfenweise gegeben, wobei gasförmiger Chlorwasserstoff entwich und sich der zunächst bei 30°C befindliche Inhalt des Reaktionsgefäßes stark abkühlte. Nach Beendigung der Zugabe des Ethanol-Wassergemisches wurde das Reaktionsgemisch auf 40°C erwärmt und bei 0,20 kPa (abs.) ein Gemisch aus Ethanol, Wasser und Chlorwasserstoff abdestilliert. Restlicher Chlorwasserstoff wurde mit wasserfreiem Natriumcarbonat neutralisiert und anschließend restliches Ethanol und Wasser bei 0,30 kPa (abs.) bis 120°C als Temperatur des flüssigen Kolbeninhalts abdestilliert. Nach Abkühlung und Filtrieren des bei der Destillation erhaltenen Rückstandes wurde eine klare, farblose Flüssigkeit mit einer Viskosität von 20 mPa.s bei 23°C erhalten. Sie hat die Bruttoformel



Dieses Organopolysiloxan hat ein Molekulargewicht von 650 g/mol.

Beispiel**Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsion:**

In einer Turrax Emulgiervorrichtung wurden 20,25 Gewichtsteile Wasser mit 2,25 Gewichtsteilen Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 1600 und der noch 11-14% Acetoxyethyleneinheiten aufwies (Polyviol® W 25/140 von Wacker-Chemie, München) bei 1000 U/min emulgiert. Anschließend wurden 38 Gewichtsteile des vorstehend hergestellten Organopolysiloxans (A), 10 Gewichtsteile Isooctyltrimethoxysilan (VP 1316 von Wacker-Chemie GmbH, München), und 2 Gewichtsteile hochdisperse Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 120 m²/g (Wacker HDK H 15® von Wacker-Chemie GmbH, München) in der angegebenen Reihenfolge bei 15000 U/min emulgiert. Es bildete sich eine viskose Ölphase, die beim anschließendem Emulgieren mit weiteren 27,5 Gewichtsteilen Wasser dünnflüssiger wurde. Die Gesamtzeit für das Emulgieren betrug 10 min. In die erhaltene Emulsion wurden schließlich 0,1 Gewichtsteile einer 20 Gew.-%igen Natriumacetatlösung und 0,05 Gewichtsteile eines Fungizids einge-
rührt.

Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Emulsion:

Auf gleiche Weise wurde eine Emulsion hergestellt, bei der anstatt der 10 Gewichtsteile Isooctyltrimethoxysilan weitere 10 Gewichtsteile des Organopolysiloxans (A) eingesetzt wurden. Diese Emulsion enthielt also 48 Gewichtsteile des Organopolysiloxans (A).

Anwendungsbeispiel:**Herstellung der zementgebundenen Faserbauteile als Prüfkörper:**

10 Gewichtsteile Papiertücher (von Papierhygiene GmbH, Heidelberg) wurden in einem Reißwolf zerkleinert und mit 56 Gewichtsteilen Wasser versetzt. Die feuchte Papiermasse wurde nach 24 Stunden Lagerung mit einem Dissolver homogenisiert, mit 5 Gewichtsteilen feinkörnigem Quarzsand, 75 Gewichtsteilen Portlandzement 45F, 10 Gewichtsteilen Calciumcarbonat und gegebenenfalls Hydrophobierungsmittel versetzt und erneut intensiv gemischt. Die Faser-Zementmasse wurde anschließend in einer Nutsche mit Wasserstrahlvakuum mit einem Druckstempel über ein Stahlsieb abgepreßt. Der feuchte Preßkuchen mit einem Durchmesser von 9,5 cm und einer Dicke von 1,5 cm wurde zum Abbinden 6 Tage bei 50 % rel. Luftfeuchte gelagert.

Die Menge des zugegebenen Hydrophobierungsmittels wurde berechnet in Gew.-% der Gesamtmenge von Zement, Faser, Sand und Calciumcarbonat. Zugegeben wurden 0, 1 bzw. 5 Gew.-% Hydrophobierungsmittel.

Als Hydrophobierungsmittel wurden verwendet:

1. Vorstehend beschriebene erfindungsgemäße Emulsion mit 38 Gew.-% Organopolysiloxan und 10 Gew.-% Alkyltrialkoxysilan
2. Vorstehend beschriebene nicht erfindungsgemäße Emulsion mit 48 Gew.-% Organopolysiloxan
3. Kein Hydrophobierungsmittel

Einige Prüfkörper, die ohne Hydrophobierungsmittel hergestellt worden waren, wurden nach Ablauf der Lagerungszeit 5 Minuten in Imprägnierlösung getaucht und anschließend 5 Tage

gelagert. Als Imprägnierlösung diente eine Verdünnung der vorstehend beschriebenen Hydrophobierungsmittel mit Wasser im Verhältnis 1:8 bzw. 1:15. Die Oberflächen der Prüfkörper haben ihr mattes Aussehen behalten.

Druckwasserprüfung nach DIN 18180:

Die Prüfkörper wurden 60 bzw. 120 min. in einem Wasserbad bei Raumtemperatur gelagert. Die Wassersäule über der Prüfkörperoberfläche betrug 50 mm. Die Wasseraufnahme wurde gravimetrisch ermittelt und als Gew.-% berechnet.

Die Ergebnisse der Druckwasserprüfung nach Hydrophobierung durch Zugabe des Hydrophobierungsmittels in Masse sind in Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I: Hydrophobierung durch Zugabe in Masse

Hydrophobierungsmittel		Wasseraufnahme in Gew.-%	
Menge in Gew.-%		nach 60 min	nach 120 min
1	1	4,7	5,6
	5	1,4	1,9
2	1	9,7	15,5
	5	1,8	2,4
3	-	26,2	26,5

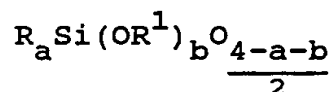
Die Ergebnisse der Druckwasserprüfung nach Imprägnierung durch Tauchen in eine verdünnte Emulsion als Hydrophobierungsmittel sind in Tabelle II aufgeführt.

Tabelle II: Imprägnieren durch Tauchen

Hydrophobier- ungsmittel	Verdünnung mit Wasser	Wasseraufnahme in Gew.-%	
		nach 60 min	nach 120 min
1	1:8	1,7	1,8
	1:15	1,4	2,4
2	1:8	1,4	2,6
	1:15	1,8	3,7
3	-	26,2	26,5

Patentansprüche

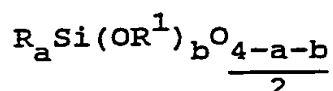
1. Wässrige Emulsion von (A) Organopolysiloxan, das frei von basischem Stickstoff ist und (B) Alkyltrialkoxysilan, die (C) einen Emulgator und (D) Wasser enthält, wobei das Organopolysiloxan (A) die Formel



hat, in der R gleiche oder verschiedene einwertige, gegebenenfalls substituierte über SiC-gebundene C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffreste, R¹ gleiche oder verschiedene einwertige C₁-C₆-Kohlenwasserstoffreste, a 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,75 bis 1,5 und b 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,2 bis 2,0 bedeutet und ein Molekulargewicht von mindestens 600g/mol besitzt.

2. Emulsion nach Anspruch 1, wobei a durchschnittlich 0,9 bis 1,1 und b durchschnittlich 1,0 bis 1,2 bedeutet.
3. Emulsion nach Anspruch 1 oder 2, wobei R Methyl- oder Phenylreste bedeutet und R¹ Methyl- oder Ethylreste bedeutet.
4. Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Alkyltrialkoxysilan (B) gleiche oder verschiedene einwertige C₁-C₁₅-Alkylreste und gleiche oder verschiedene C₁-C₆-Alkoxyreste besitzt.

5. Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Gewichtsverhältnis von (A) Organopolysiloxan zu (B) Alkyltrialkoxysilan 100:1 bis 1:1, insbesondere 10:1 bis 2:1 beträgt.
6. Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Emulgator (C) ein Polyvinylalkohol ist, der noch 8 bis 20 % Vinylacetateinheiten aufweist, mit einem Polymerisationsgrad von 500 bis 3000.
7. Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, die Puffersubstanzen enthält, welche den pH-Wert im Bereich von 4 bis 7 stabilisieren.
8. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Emulsion von (A) Organopolysiloxan, das frei von basischem Stickstoff ist und (B) Alkyltrialkoxysilan, die (C) einen Emulgator und (D) Wasser enthält, wobei das Organopolysiloxan (A) die Formel



hat, in der R gleiche oder verschiedene einwertige, gegebenenfalls substituierte über SiC-gebundene C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffreste, R¹ gleiche oder verschiedene einwertige C₁-C₆-Kohlenwasserstoffreste, a 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,75 bis 1,5 und b 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,2 bis 2,0 bedeutet und ein Molekulargewicht von mindestens 600g/mol besitzt und wobei zunächst nur ein Teil des Wassers mit (A) dem Organopolysiloxan, (B) dem Alkyltrialkoxysilan und (C) dem Emulgator emulgiert wird und anschließend das restliche Wasser zuemulgiert wird.

9. Verwendung der Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur wasserabweisenden Imprägnierung von zementgebundenen Faserbauteilen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP92/00948

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.: ⁵ C08J3/03; //C04B41/49, C08L83:04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.: ⁵ C08J; C04B; C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 392 253 (TH. GOLDSCHMIDT AG.) 17 October 1990 see claim 1 see page 4, line 22 - line 25 see page 4, line 48 - line 50 see page 5, line 8 - line 11 see examples 1,2	1-5,8,9
L	EP,A,0 124 748 (TH. GOLDSCHMIDT AG.) 14 November 1984 see claims 1,3,5-7	1
A	EP,A,0 366 133 (WACKER-CHEMIE GMBH) 2 May 1990 see examples 1,7 see claims 1,2	1,3-6
A	US,A,4 877 654 (WILSON M.E.) 31 October 1989 cited in the application see claims 1-5,8,18	1,7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July 1992 (31-07-92)

Date of mailing of the international search report

07 August 1992 (07-08-92)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9200948
SA 58952**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 31/07/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0392253	17-10-90	DE-A- 3911479	11-10-90
		US-A- 5091002	25-02-92
EP-A-0124748	14-11-84	DE-A- 3312911	11-10-84
		US-A- 4486476	04-12-84
EP-A-0366133	02-05-90	DE-A- 3836830	17-05-90
		JP-A- 2187463	23-07-90
		US-A- 5039724	13-08-91
US-A-4877654	31-10-89	AU-B- 600883	23-08-90
		AU-A- 2873889	02-11-89
		EP-A- 0340816	08-11-89
		JP-A- 1292089	24-11-89
		US-A- 4889747	26-12-89
		US-A- 4990377	05-02-91

EPO FORM P0079

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Anmeldezeichen

PCT/EP 92/00948

I. KLASSEFIZKATION DES ANMELDUNGS-GE-GENSTANDS (bei mehreren Klassefizierungssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassefiktion und der IPC Int.Kl. 5 C08J3/03; //C04B41/49, C08L83:04		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C08J ; C04B ; C09D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP,A,0 392 253 (TH. GOLDSCHMIDT AG.) 17. Oktober 1990 siehe Anspruch 1 siehe Seite 4, Zeile 22 - Zeile 25 siehe Seite 4, Zeile 48 - Zeile 50 siehe Seite 5, Zeile 8 - Zeile 11 siehe Beispiele 1,2 <div style="text-align: center;">---</div>	1-5,8,9
L	EP,A,0 124 748 (TH. GOLDSCHMIDT AG.) 14. November 1984 siehe Ansprüche 1,3,5-7 <div style="text-align: center;">---</div>	1
A	EP,A,0 366 133 (WACKER-CHEMIE GMBH) 2. Mai 1990 siehe Beispiele 1,7 siehe Ansprüche 1,2 <div style="text-align: center;">---</div> <div style="text-align: center;">-/-</div>	1,3-6
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
31. JULI 1992	7. 08. 92	
Internationale Recherchenbehörde EUR PAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten NIAOUNAKIS M. <i>N. Nioouyakis</i>	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art ^a	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 877 654 (WILSON M.E.) 31. Oktober 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-5,8,18 ----	1,7

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9200948
SA 58952

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

31/07/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0392253	17-10-90	DE-A- 3911479 US-A- 5091002	11-10-90 25-02-92
EP-A-0124748	14-11-84	DE-A- 3312911 US-A- 4486476	11-10-84 04-12-84
EP-A-0366133	02-05-90	DE-A- 3836830 JP-A- 2187463 US-A- 5039724	17-05-90 23-07-90 13-08-91
US-A-4877654	31-10-89	AU-B- 600883 AU-A- 2873889 EP-A- 0340816 JP-A- 1292089 US-A- 4889747 US-A- 4990377	23-08-90 02-11-89 08-11-89 24-11-89 26-12-89 05-02-91

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82